

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.010

# 铁粉-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>的还原

张保平<sup>1,2</sup>,师沛然<sup>1,2</sup>,肖煜坤<sup>1,2</sup>,王尹<sup>1,2</sup>,张恒<sup>1,2</sup>

- (1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,武汉 430081;
2. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室,武汉 430081)

**摘要:**以含PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>溶液为原料,采用Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>还原法回收溶液中的钯,研究了还原过程的机理,考察了pH、还原时间、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量和铁粉用量对还原率的影响。结果表明,铁粉被氧化后的Fe<sup>2+</sup>可催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>而产生氧化能力极强的·OH自由基,该自由基对复杂的PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>结构具有很强的破坏力,使稳定的PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>以PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>形态分离出来,提高了铁对钯的还原性能。在溶液体积20 mL,25℃,pH=2,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量0.10 mL/mL,反应时间60 min和铁粉用量0.50 mg/mL的条件下,钯的平均还原率可达99.25%。

**关键词:**钯;还原;Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**中图分类号:**TF836;O611

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7545(2021)04-0058-04

## Reduction of PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> by Iron Powder and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

ZHANG Bao-ping<sup>1,2</sup>,SHI Pei-ran<sup>1,2</sup>,XIAO Yu-kun<sup>1,2</sup>,WANG Yin<sup>1,2</sup>,ZHANG Heng<sup>1,2</sup>

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University  
of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education,  
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> in solution was reduced with Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to recover palladium. Mechanism of reduction was investigated. Influences of pH value, reduction time, dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and iron powder on reduction rate of palladium were explored. The results show that free radical of ·OH with strong oxidation ability is produced. Free radical can destroy construction of palladium-thiourea-chlorine complex ion, which makes PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> change into PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> and increase reducing rate. Average reduction rate is 99.25% under the optimum conditions including volume of solution of 20 mL, pH value of 2, reduction time of 60 min, dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of 0.10 mL/mL, and amount of iron powder of 0.50 mg/mL.

**Key words:** palladium; reduction; Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

钯应用于生活、农业、高新技术、医药卫生等各个领域<sup>[1-3]</sup>。钯的资源包括各种含钯矿物和二次资源,含钯矿物中的钯分布散、品位低,含钯废旧电子产品和催化剂等二次资源中钯的含量比矿物中

高<sup>[4-6]</sup>。传统提取钯的方法包括沉淀法、萃取法和离子交换法等<sup>[7-9]</sup>。沉淀法存在过程冗长、产品纯度低、杂质分离困难、回收率低、原料需要预处理等问题。萃取法具有有机溶剂易挥发、毒性大、操作复

收稿日期:2020-11-09

基金项目:钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金资助项目(FMRU201203);第47批教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介:张保平(1974-),男,江西赣州人,博士,副教授

杂、分离效果差等缺点。而离子交换法是通过离子交换反应选择性地将溶液中的含钯配合物离子吸附到吸附剂上,具有选择性好、过程简单、能耗低、原料不需要预处理和钯回收率高等优点。目前,采用吸附—解吸工艺分离钯的研究倍受关注。ZHANG等<sup>[9]</sup>用咪唑啉改性纳米硅合成了性能优越的钯吸附剂,该吸附剂可以在水溶液中选择性吸附钯。周小华<sup>[10]</sup>采用8-羟基喹哪啶螯合树脂(PS-HQD树脂)以含钯离子的盐酸溶液为原料吸附了溶液中的钯离子,并用3%硫脲的1 mol/L盐酸溶液对吸附后的树脂进行解吸。陈慕涵等<sup>[11]</sup>以氨基多壁碳纳米管为基体,与叔胺反应生成了碳纳米管-聚苯乙烯甲基季胺盐(ACQ-PS-MWCNT)吸附剂,实现了对碱性氰化液中钯的高效吸附,且用NH<sub>4</sub>SCN可以将负载钯从吸附剂上完全洗脱。这些研究很好地通过吸附—解吸工艺分离了钯,但都没有对解吸后的钯进行回收,而解吸后钯的回收又是吸附—解吸工艺回收钯不可或缺的部分。当前,从分离后含钯溶液中回收钯的方法有黄药沉淀法和还原法<sup>[12]</sup>。黄药法对pH范围有严格要求,超出pH范围会生成二硫化碳和硫醇污染环境<sup>[13]</sup>。还原法具有回收率高、操作简单和成本低等优点。目前因锌粉具有良好的还原性能而作为首选的还原剂,但锌粉价格昂贵,还原前的溶液因酸度较高需要先用碱中和以减少锌粉的消耗。铁粉的还原性能虽比锌粉差,但采用铁粉还原具有成本低和溶液不需要预先中和的优点,如何提高铁粉的还原性能,揭示铁粉还原的机理、探明铁粉还原过程的影响因素和影响规律是目前迫切需要解决的问题。

本文以季铵型稻草木质素吸附PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>后通过盐酸和硫脲解吸后的含PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>溶液为原料<sup>[14]</sup>,采用铁粉和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为还原剂,考察了pH、还原时间、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量和铁粉用量对还原率的影响,揭示了铁粉还原过程的机理,探明了还原过程的影响因素及变化规律,对采用吸附—解吸—还原工艺实现钯的回收具有重要的理论指导意义和应用价值。

## 1 试验

### 1.1 试剂

主要试剂为还原铁粉(95%)、分析纯H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和氢氧化钠。

### 1.2 试验方法

量取20 mL含钯浓度为10.20 mg/L的溶液于

烧杯中,采用氢氧化钠调节pH。按照试验要求向烧杯中加入一定量铁粉后再加入一定体积的质量浓度为30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。在温度为25℃和搅拌速度为300 r/min的条件下反应。反应结束后过滤,测定滤液中钯的浓度,通过式(1)计算钯的还原率。

$$\xi = (C_0 - C)/C_0 \quad (1)$$

式中, $\xi$ 为钯的还原率(%);C<sub>0</sub>为解吸液中钯的浓度(mmol/L);C为滤液中钯的浓度(mmol/L)。

通过式(2)计算综合条件下钯还原率的标准偏差S。

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2} \quad (2)$$

式中,S为综合条件下钯还原率的标准偏差;n为试验次数;x<sub>i</sub>为第i次试验中钯的还原率(%);x<sub>0</sub>为各次试验中钯还原率的平均数(%)。

### 1.3 分析方法

采用电感耦合等离子体光谱法分析溶液中含钯离子的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>的还原机理

PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>标准电位与标准吉布斯自由能的关系如式(3)所示。

$$\Delta G^\theta = -nFE^\theta \quad (3)$$

根据PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>的吉布斯自由能 $\Delta G^\theta = 90.7$  kJ/mol可计算出PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>标准电位 $E^\theta = 0.940$  V。相应的还原电位如表1所示。

表1显示,铁的还原电位远低于钯,表明铁粉能够将PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>还原。基于Fe<sup>2+</sup>可催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>而产生氧化能力极强的·OH自由基,该自由基对复杂配合物离子的结构具有很强的破坏力。因此,在pH=1、温度25℃、还原铁粉用量2.50 mg/mL、时间60 min、搅拌速度300 r/min的条件下考察了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对还原率的影响。结果表明,未加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时钯的还原率只有65.00%,而加入0.10 mL/mL的30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后,钯的还原率达到了99.10%,表明H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可有效提高铁粉对PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>的还原性能。这主要是由于钯离子虽然与硫脲和氯离子以稳定配合物离子的形态存在,但Fe<sup>2+</sup>催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后产生氧化能力极强的·OH自由基对PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>的结构具有很强的破坏力,使钯以PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>形态分离出来,进而被铁粉还原为钯粉。

表 1 还原电位

Table 1 Reduction potential

半电池反应	还原电位 $E^{\circ}/V$
$Fe = Fe^{2+} + 2e$	-0.440
$Pd + 3Cl^{-} + SC(NH_2)_2 = PdCl_3SC(NH_2)_2^{-} + 2e$	0.940

### 2.2 pH 对钯还原率的影响

在 25 °C、0.50 mg/mL 铁粉、0.10 mL/mL 30%  $H_2O_2$ 、搅拌速度 300 r/min、60 min 的条件下,还原率与 pH 的关系如图 1 所示。图 1 结果表明,pH 在 1~2 时,随着 pH 的增加,钯的还原率略有增加。这是由于 pH 较小时,铁粉与氢离子发生了反应,消耗了铁粉,造成了钯的还原率降低。在 pH 超过 2 以后,钯的还原率随着 pH 的增加而快速下降。原因在于溶液中高浓度的亚铁离子发生水解生成氢氧化亚铁沉淀,降低了亚铁离子的催化能力,减少了溶液中的  $\cdot OH$ ,导致了  $PdCl_3SC(NH_2)_2^{-}$  的结构难以受到有效地破坏,造成了钯的还原率下降。因此,还原效果最佳的 pH 为 2。

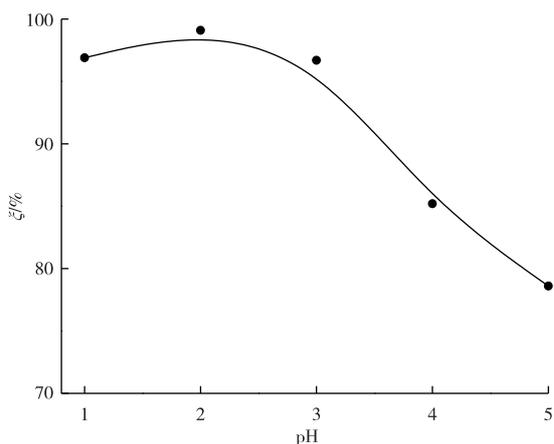


图 1 还原率与 pH 的关系

Fig. 1 Relationship between reduction rate and pH value

### 2.3 还原时间对钯还原率的影响

在 25 °C、0.50 mg/mL 铁粉、0.10 mL/mL 30%  $H_2O_2$ 、搅拌速度 300 r/min、pH 为 2 的条件下,还原率与还原时间的关系如图 2 所示。图 2 显示,在前 40 min 内,钯的还原率与还原时间几乎成线性变化,在 40~60 min 内,钯的还原率随着还原时间的延长而缓慢增加。在 60 min 以后,还原率几乎不受还原时间的影响。原因在于,还原前期的铁粉量大和溶液中的  $PdCl_3SC(NH_2)_2^{-}$  浓度高,还原反应能够快速进行,随着反应时间的延长,铁粉的大量消耗及溶液中  $PdCl_3SC(NH_2)_2^{-}$  浓度的快速下降,造成了还原率的增速变缓,最终直至还原率几乎不变。

因此,最佳的还原时间为 60 min。

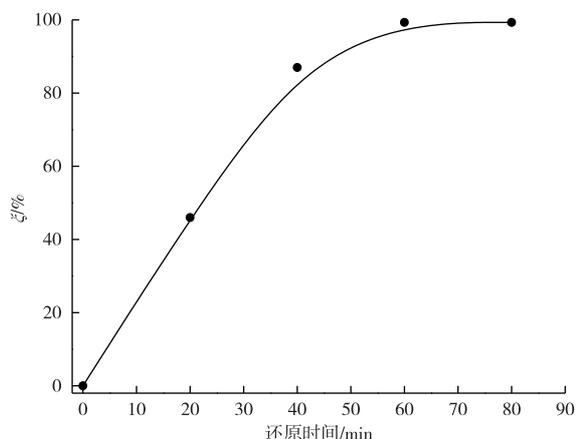


图 2 还原率与还原时间的关系

Fig. 2 Relationship between reduction rate and reduction time

### 2.4 $H_2O_2$ 用量对钯还原率的影响

在 25 °C、0.50 mg/mL 铁粉、搅拌速度 300 r/min、pH 为 2、60 min 的条件下,还原率与 30%  $H_2O_2$  用量关系如图 3 所示。图 3 显示,当  $H_2O_2$  的用量少于 0.10 mL/mL 时,随着  $H_2O_2$  用量的增加,钯的还原率增长明显。这是由于,溶液中存在更多的  $H_2O_2$  时,被  $Fe^{2+}$  催化产生的  $\cdot OH$  也更多,大量  $PdCl_3SC(NH_2)_2^{-}$  的结构被破坏,使还原率增长明显。当  $H_2O_2$  的用量大于 0.10 mL/mL 时,还原率几乎保持不变,此时还原反应已经达到了平衡。因此, $H_2O_2$  的最佳用量为 0.10 mL/mL。

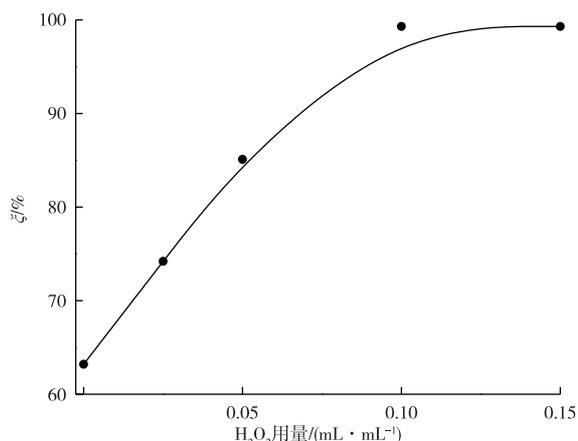


图 3 还原率与  $H_2O_2$  用量的关系

Fig. 3 Relationship between reduction rate and  $H_2O_2$  dosage

### 2.5 铁粉用量对钯还原率的影响

在 25 °C、0.10 mL/mL 30%  $H_2O_2$ 、搅拌速度

300 r/min、pH为2、60 min的条件下,钯的还原率与铁粉用量的关系如图4所示。图4结果表明,当铁粉用量少于0.50 mg/mL时,随着铁粉用量的增加,钯的还原率增速很大。但铁粉用量超过0.50 mg/mL后,钯的还原率几乎保持不变。原因在于,铁粉的增加使得还原反应进行得更彻底。当铁粉用量超过0.50 mg/mL时,还原反应达到了平衡,钯的还原率几乎不变。因此,铁粉的最佳用量为0.50 mg/mL。

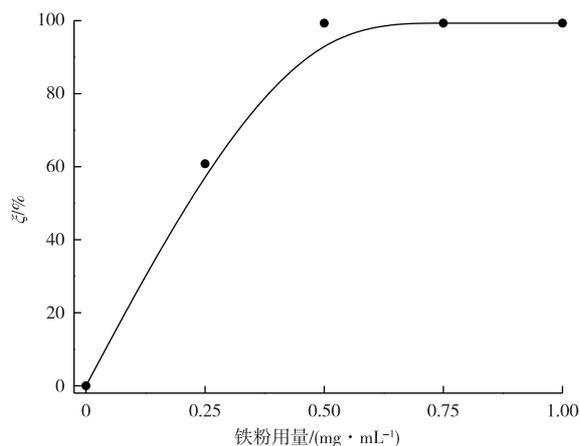


图4 还原率与铁粉用量的关系

Fig. 4 Relationship between reduction rate and iron powder dosage

## 2.6 综合条件试验

在溶液体积为20 mL、25 ℃、pH为2、0.10 mL/mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、60 min和0.50 mg/mL铁粉的综合条件下,考察了还原试验的重复性,试验结果表明,3次试验钯的还原率分别为99.30%、98.96%和99.49%,平均还原率为99.25%,由式(2)计算钯还原率的标准偏差为0.27%,表明在综合条件下,铁粉对钯的还原具有很好的重复性。

## 3 结论

1) Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>的还原机理是铁的还原电位远低于钯的还原电位,铁粉被氧化后的Fe<sup>2+</sup>可催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>而产生氧化能力极强的·OH自由基,该自由基对复杂的PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>结构具有很强的破坏力。

2)在含PdCl<sub>3</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>溶液为20 mL、25 ℃、pH为2、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量0.10 mL/mL、60 min、铁粉用量0.50 mg/mL的条件下,钯的平均还原率可达99.25%。

### 参考文献

[1] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京:冶金工

业出版社,2014:200-216.

YU J M. Separation and Refining of Precious Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 200-216.

[2] 赖建林,周宇飞,饶红,等. 从铂钯精矿中回收铂、钯和金[J]. 贵金属,2015,36(3):10-13.

LAI J L, ZHOU Y F, RAO H, et al. Recovery of platinum, palladium and gold from platinum and palladium concentrates[J]. Precious Metal, 2015, 36(3): 10-13.

[3] NIKOLOSI A N, ANG K L, LI D. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins [J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 20-32.

[4] 贡洁,王钰杰,孔雯,等. 废三元催化器中钯的提取工艺研究[J]. 贵金属,2018,39(增刊1):155-160.

GONG J, WANG Y J, KONG W, et al. Extraction of palladium from waste catalytic converters[J]. Precious Metal, 2018, 39(S1): 155-160.

[5] 张卜升,孟晗琪,陈昆昆. 钯银金镍废料中贵金属的回收研究[J]. 广东化工, 2020, 47(20): 25-26.

ZHANG P S, MENG H Q, CHEN K K. Research on recovery of noble metal from PdAgAuNi Sscrap[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(20): 25-26.

[6] 华一新. 有色冶金概论[M]. 北京:冶金工业出版社, 2014:213-216.

HUA Y X. Nonferrous Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 213-216.

[7] BIRINCI E, GUFEN M, AYDM A O. Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine formaldehyde-thiourea(MFT)chelating resin[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 15-21.

[8] 王永录,刘正华. 金银及铂族金属再生回收[M]. 长沙:中南大学出版社,2005:6-46.

WANG Y L, LIU Z H. Regeneration and recovery of gold, silver and platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 6-46.

[9] ZHANG B, FU L K, WANG S X, et al. Adsorption of palladium (II) from aqueous solution using nanosilica modified with imidazoline groups [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 214: 533-539.

[10] 周小华. 8-羟基喹啉螯合树脂吸附钯(II)的性能研究[J]. 贵金属,2019,40(1):25-29.

ZHOU X H. Study on 8-Hydroxyquinoline chelate resin's adsorption property for Pd(II)[J]. Precious Metal, 2019, 40(1): 25-29.

biooxidation of ferrous sulphate [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(5): 415-419.

- [13] 梅健,陶秀祥,袁鹏慧. 高铁离子浓度环境下氧化亚铁硫杆菌的生长行为[J]. 选煤技术, 2007(3): 14-16.

MEI J, TAO X X, YUAN P H. Ferrosoferric oxide *Thiobacillus* growing behavior in circumstance of high thick iron ion[J]. Coal Preparation Technology, 2007(3): 14-16.

- [14] 林海,董颖博,傅开彬,等. 硫化铜矿微生物浸出的影响

因素和机制[M]. 北京:冶金工业出版社, 2019

LIN H, DONG Y B, FU K B, et al. Influencing factors and mechanism of bioleaching copper sulfide ore[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.

- [15] 王学刚,高旭,孙占学,等. 细菌接种量对铀生物浸出的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(5): 46-49.

WANG X G, GAO X, SUN Z X, et al. Effect of bacterial inoculation ratio on bioleaching of uranium[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(5): 46-49.

### (上接第 61 页)

- [11] 陈慕涵,叶群,蒋绍松,等. 季铵功能化的碳纳米管吸附碱性氰化液中钯[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2019, 41(2): 343-350.

CHEN M H, YE Q, JIANG S S, et al. Adsorption of palladium using quaternary-ammonium-functionalized carbon nanotube in alkaline cyanide solution[J]. Journal of Yunnan University, 2019, 41(2): 343-350.

- [12] 成泉辉,罗喻文. 铅阳极泥提取金银过程铂钯的回收试验与研究[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(6): 49-51.

CHENG Q H, LUO Y W. Study on Pt-Pd recovery during gold-silver extraction from lead anode slime[J].

China Nonferrous Metallurgy, 2016, 45(6): 49-51.

- [13] 张维霖. 黄药在铂族金属提取冶金的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 1979(1): 52-57.

ZHANG W L. Application of xanthate in platinum group metal extraction metallurgy [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 1979(1): 52-57.

- [14] ZHANG B P, MA Z C, YANG F, et al. Adsorption properties of ion recognition rice straw lignin on  $\text{PdCl}_4^{2-}$ : Equilibrium, kinetics and mechanism [J].

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 514: 260-268.